

## (+)-ДИМЕТИЛТАРТРАТ В СИНТЕЗЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ БИСАРИЛДИТИОФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

© Л.А.Альметкина,<sup>1</sup> И.С.Низамов,<sup>1,2,3</sup> А.В.Софронов,<sup>1</sup>  
Д.А.Теренжев,<sup>3</sup> Р.А.Черкасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский государственный университет  
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18;

e-mail: nizamov@iopc.knc.ru; Ilyas.Nizamov@ksu.ru

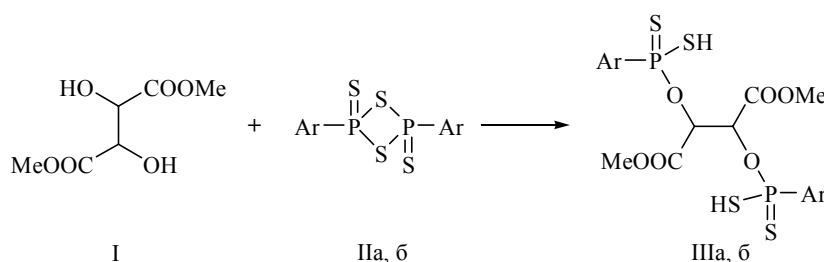
<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук

<sup>3</sup>Татарский государственный гуманитарно-педагогический университет, Казань

Поступила 19 X 2009

В ряду тиокислот четырехкоординированного фосфора перспективными тиофосфорилирующими агентами являются бисдитиофосфоновые кислоты с двумя терминальными фрагментами S=P-SH. Бисдитиофосфоновые кислоты с метильными группами у атомов фосфора получены в реакции метильного гомолога реагента Лоуссона с гликолями в среде Et<sub>2</sub>O [1]. После нескольких неудачных попыток синтезировать в MeCN устойчивые бисдитиофосфоновые кислоты с арильными группами у атома фосфора [2, 3] нами разработан способ получения бисарилдитиофосфоновых кислот на основе реакции гомологов реагента Лоуссона с триэтиленгликолем в бензоле [4]. Несмотря на наличие разных заместителей у четырехкоординированных атомов фосфора в молекулах бисдитиофосфоновых кислот,

этот способ не позволял получать последние в оптически активном виде, что обусловлено 1,3-прототропной миграцией в триаде гетероатомов S=P-SH с усреднением атомов серы. В связи с этим мы предположили, что оптически активные бисарилдитиофосфоновые кислоты можно синтезировать при использовании гликолей с хиральными центрами, в ряду которых особый интерес с точки зрения селективной биологической активности представляют природные диолы, например, (+)-диметил-L-тарtrate (I). Нами установлено, что 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды (IIa, б) реагируют с диолом (I) с образованием 1,2-бис(метоксикарбонил)-этан-1,2-бис(арилдитиофосфоновых) кислот (IIIa, б). Кислоты (IIIa, б) проявляют оптическую активность:  $[\alpha]_D^{22}$  -13.6° (IIIa), -20.3° (IIIб) при c 1.0, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.



Ar = 3,5-(*t*-Bu)<sub>2</sub>-4-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (а), 4-PhOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б).

**1,2-Бис(метоксикарбонил)этан-1,2-бис(3,5-дипрот-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновая) кислота (IIIa).** К раствору 2.1 г (11.8 ммоль) диола (I) в 20 мл безводного бензола и 20 мл хлороформа при 20°C в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 7.0 г реагента (IIa). Смесь нагревали 1 ч при 50°C и выдержали ~12 ч при 20°C, фильтровали. Фильтрат упаривали при 40°C 1 ч в

вакууме (0.5 мм рт.ст.) и 1 ч в вакууме (0.02 мм рт.ст.). Выход 9.0 г (99%). ИК спектр (жидкая пленка),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3446 (O-H, Ar), 2950, 2925, 2800 [ $\nu_{as,s}$ (CH<sub>3</sub>),  $\nu_{as,s}$ (CH)], 2550 (S-H), 1742 (O-C=O), 1560, 1518 (C=C, Ar), 1430 [ $\delta_{as}$ (CH<sub>3</sub>)], 1144 [(P)O-C], (O-C), 684 (P=S), 618 (P-S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.47 с, 1.48 с [36H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, Ar]; 3.68 с, 3.71 с (6H, CH<sub>3</sub>O); 5.70 м (2H, SH); 5.84 д, 5.85 д (2H, POCH-

СНОР,  $^3J_{\text{HH}}$  12.0,  $^3J_{\text{PH}}$  16.5); 7.90 д.д (2H, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  1.8,  $^3J_{\text{PH}}$  16.5). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 94.3. Масс-спектр (ЭУ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 778.5 (5)  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: С 52.13; Н 6.88; Р 7.76; S 16.23.  $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_4$ . Вычислено, %: С 52.42; Н 6.73; Р 7.95; S 16.47.  $M$  778.9.

**1,2-Бис(метоксикарбонил)этан-1,2-бис-(4-феноксифенилдитиофосфоная) кислота (Шб)** получена аналогично из 1.0 г (5.6 ммоль) диола (I) и 3.0 г (5.7 ммоль) реагента (Шб). Выход 3.8 г (95%). ИК спектр (жидкая пленка),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3065, 3063, 3024 (=C–H, Ar), 2953, 2843 [ $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH})$ ], 2528 (S–H своб.), 2430 (S–H связ.), 1765 (O–C=O), 1528, 1487 (C=C, Ar), 1436 [ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ], 1357 [ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ], 1109, 1061 [(P)O–C], (O–C), (C–O–C), 694 (P=S), 534 (P–S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., ( $J$ , Гц): 3.78 уш.с (6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 5.87 два д (2H, РОСН–СНОР,  $^3J_{\text{HH}}$  12.5,  $^4J_{\text{PH}}$  16.5); 7.04 д.д (4H, 3,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0,  $^4J_{\text{PH}}$  3.2); 7.09 д.д (4H, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0); 7.23 д.д (2H, 4- $\text{C}_6\text{HO}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3); 7.42 м (4H, 3,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7); 8.01 д.д (4H, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.8,  $^3J_{\text{PH}}$  14.7). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 91.2. Найдено, %: С 50.96; Н 3.67; Р 8.47; S 18.26.  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_4$ . Вычислено, %: С 50.98; Н 3.99; Р 8.77; S 18.15.

ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Bruker Vector 22. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Bruker Avance-600 (600 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  – на приборе Bruker СХР-100 (36.5 МГц) относительно внешнего стандарта (85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Масс-спектры зарегистрированы на масс-спектрометре TRACE MS Finnigan MAT (70 эВ, прямой ввод). Величину  $[\alpha]_D^{22}$  определяли на поляриметре Perkin Elmer 341 ( $\lambda$  589 нм, натрий-галогеновая лампа).

### Список литературы

1. Кутырев Г.А., Королев О.С., Сафиуллина Н.Р., Яркова Э.Г., Лебедева О.Е., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. *ЖОХ*. **1986**, *56*, 1227.
2. Shabana R.Sh., Osman F.H., Atrees S.S. *Tetrahedron*. **1993**, *49*, 1271.
3. He L.-N. Li K., Luo Y.-P., Liu X.-P., Ding M.-W., Zhuo Q.-C., Wu T.-J., Cai F. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2000**, *156*, 173.
4. Низамов И.С., Попович Я.Е., Низамов И.Д., Габдуллина Г.Т., Черкасов Р.А. *ЖОрХ*. **2007**, *43*, 1866.